

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199644

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 G 18/18		C 0 8 G 18/18	
C 0 8 J 9/04	C F F	C 0 8 J 9/04	C F F
// (C 0 8 G 18/18 101:00)			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-1476

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月7日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 徳本 勝美

山口県下松市大字生野屋1441番地16号

(72) 発明者 玉野 豊

山口県徳山市大字四熊井谷216番地

(72) 発明者 奥園 修一

山口県下松市東陽4丁目14番5号

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォームの製造法

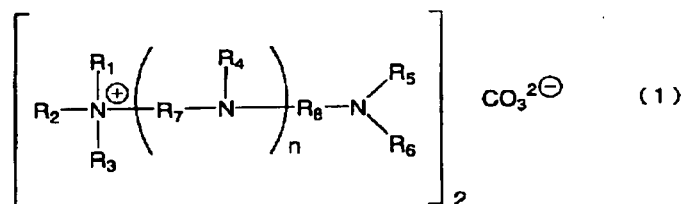
(57) 【要約】

【課題】 極めて高い遅延効果をもち、かつ極めて低腐食性である触媒を用いた軟質ポリウレタンフォームの製造法を提供する。

【解決手段】 ポリオールとポリイソシアネートとを、

触媒及び発泡剤の存在下で反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、触媒として下記一般式(1)

【化1】

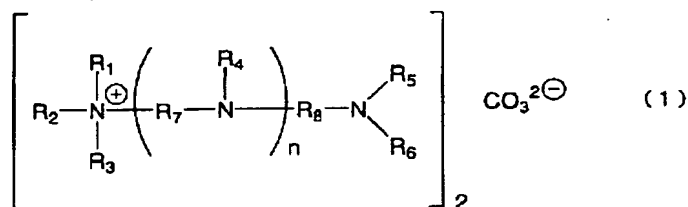


(式中、R1～R8は炭素数1～12の直鎖又は分岐の飽和又は不飽和炭化水素基であり、n=0～3である。但し、n=0の場合、R1～R3のいずれかとR5又はR6が任意に結合してヘテロ環を形成していてもよい。

またn=1～3の場合、R5又はR6とR4が結合してヘテロ環を形成していてもよい。)で表される4級アンモニウム炭酸塩より選ばれた1種又は2種以上を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオールとポリイソシアネートとを、触媒及び発泡剤の存在下で反応させて軟質ポリウレタン



(式中、R1～R8は炭素数1～12の直鎖又は分岐の飽和又は不飽和炭化水素基であり、n=0～3である。但し、n=0の場合、R1～R3のいずれかとR5又はR6が任意に結合してヘテロ環を形成していてもよい。またn=1～3の場合、R5又はR6とR4が結合してヘテロ環を形成していてもよい。)で表される4級アンモニウム炭酸塩より選ばれた1種又は2種以上を使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造法。

【請求項2】 ポリオールとポリイソシアネートとを、触媒及び発泡剤の存在下で反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、触媒として請求項1に記載の4級アンモニウム炭酸塩とトリエチレンジアミンを併用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオールとポリイソシアネートを、触媒、発泡剤及び整泡剤の存在下に反応させ、軟質ポリウレタンフォームを製造する方法に関する。さらに詳しくは、ポリウレタン反応の活性が高く、低臭気、遅延性、低腐食性に優れる4級アンモニウム炭酸塩を使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】軟質ポリウレタンフォームは、軽量で弾性に優れるため、家具、自動車内装材、寝具、クッション等の製品に広く利用されている。近年、これらポリウレタン製品の製造に関して生産性の向上、成型性改良、物性改良及び環境問題への対応等が叫ばれている。このため、触媒としては高活性かつ高機能性な触媒が求められてきている。

【0003】例えば、生産性向上及び成型性改良を目的とする場合、遅延作用のある触媒が求められ、物性改良としては通気性向上に効果のある触媒、環境への対応としては、臭気の少ないアミン触媒、また、発泡剤、フロンの削減に対応した処方に適した触媒の開発が強く要求されている。

【0004】ポリウレタンフォームの製造において、特開昭60-58418号公報に記載された第3級アミン

フォームを製造する方法において、触媒として下記一般式(1)

【化1】

化合物の有機カルボン酸塩が、有用な遅延性触媒であることは公知である。この遅延性触媒は、初期活性が弱い。ため、原料ポリオールと有機イソシアネートが混合されてからフォームの形成反応が開始されるまでの時間を延長できる。その結果、大型モールドの隅々まで原料液を十分流し得る等、混合液の操作性や液流れ性等が改善できる。またこの触媒は、フォームの形成反応が進み反応温度が上昇すると、第3級アミン化合物が熱解離しその触媒活性が発現される。この結果、触媒活性は著しく増大し、発泡反応により形成された泡を複雑なモールドの中へ欠肉することなく流動させることができる。さらにフォームの硬化速度を短縮するため、フォームの脱型時間が短縮され、生産性の大幅な向上に役立つ。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、遅延作用があるとしてこれまで用いられているポリウレタン製造用触媒は、種々の問題点を有している。例えば、第3級アミン化合物の有機カルボン酸塩はpHが低いため、強い腐食性を有している。このため、ウレタン発泡機等の材質を腐食し易く、生産性を低下させる等の問題があった。

【0006】上記問題を解消するため、有機カルボン酸の配合量を少なくしてpHを高くすることは可能であるが、目的とする遅延性を発現しがたいという問題がある。

【0007】また第3級アミン化合物の有機カルボン酸塩に対して適当な3級アミン化合物を混合することにより、前記問題の解消を試みた方法はあるものの、有機カルボン酸の使用は必須であるため腐食の問題を完全に解消することはできなかった。

【0008】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、極めて高い遅延効果をもち、かつ極めて低腐食性である触媒を用いた軟質ポリウレタンフォームの製造法を提供することである。

【0009】

【発明を解決するための手段】本発明者らは、軟質ポリウレタンフォームの製造法において触媒の観点から鋭意検討した。その結果、特殊な構造をもつ第4級アンモニウム塩系触媒が、軟質ポリウレタンフォーム製造において極めて高い遅延効果をもち、更に極めて低腐食性であ

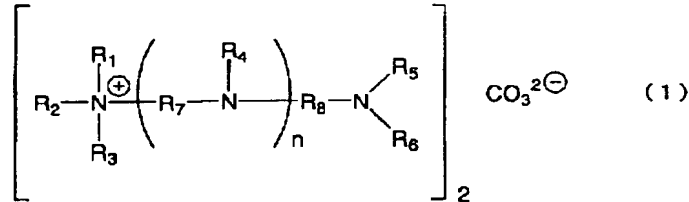
ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明は、ポリオールとポリイソシアネートとを、触媒及び発泡剤の存在下で反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、触

媒として下記一般式(1)

【0011】

【化2】



【0012】(式中、R1～R8は炭素数1～12の直鎖又は分岐の飽和又は不飽和炭化水素基であり、n=0～3である。但し、n=0の場合、R1～R3のいずれかとR5又はR6が任意に結合してヘテロ環を形成していてもよい。またn=1～3の場合、R5又はR6とR4が結合してヘテロ環を形成していてもよい。)で表される4級アンモニウム炭酸塩より選ばれた1種又は2種以上を使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造法である。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明の製造法に用いられる触媒は、上記一般式(1)で表される4級アンモニウム炭酸塩から選ばれた1種又は2種以上である。この4級アンモニウム炭酸塩の製造法は特に限定するものではないが、例えば、相当する第3級アミンと炭酸ジエステル(炭酸ジメチル等)とを反応させて第4級アンモニウム炭酸塩を形成させることで得ることができる。

【0015】相当する第3級アミンとしては、例えば、以下のものが挙げられる。すなわち、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N"-ペンタメチル(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N"-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N'-テトラメチルグアニジン、1, 3, 5-トリス(N, N-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の第3級アミン化合物類が例示される。これらの内、特に好ましいものは、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-

N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミンである。

【0016】これらの触媒を本発明の製造法に用いると、優れた遅延効果と、低腐食性、低臭気を示す。通常、その使用量は、使用されるポリオールを100部としたとき、0.01～10部であるが好ましくは0.05～5部である。

【0017】本発明の製造法においては、触媒として上記一般式(1)で表される第4級アンモニウム炭酸塩以外の他の触媒も併用することができる。他の触媒としては、従来公知の第3級アミン類、第3級アミン類の有機炭酸塩等を挙げるができる。

【0018】上記一般式(1)で表される第4級アンモニウム炭酸塩以外の他の第3級アミン類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N"-ペンタメチル(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N"-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N'-テトラメチルグアニジン、1, 3, 5-トリス(N, N-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の第3級アミン化合物類が挙げられる。これらの内、特に好ましいものはトリエチレンジアミンである。その使用比率は第4級アンモニウム炭酸塩1.0重量部に対してトリエチレンジアミンが0.1～2.0重量部の範囲が好ましい。トリエチレンジアミンの使用比率が、0.1重量部以下ではフォーム

の形成が不完全になり、収縮、陥没を生じる場合がある。一方、トリエチレンジアミンの使用比率が、2.0重量部以上では期待される遅延性効果が発現されない場合がある。

【0019】本発明の製造法においては、触媒として第4級アンモニウム炭酸塩と有機金属触媒が併用されても良い。有機金属触媒としては、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫クロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。これらのうち好ましい化合物としては有機錫触媒であり、更に好ましくはスタナスジオクトエート、ジブチル錫ジラウレートである。本発明において有機金属触媒を使用する場合は、その使用量は、ポリオールを100重量部としたとき、通常0.01～5.0重量部であり、更に好ましくは0.05～3.0重量部である。例えば、有機金属触媒の使用量が、0.05重量部以下であるとフォームにクラックを生じ易く、3.0重量部以上であるとフォームは収縮する場合がある。

【0020】本発明の製造法に使用されるポリオールとしては従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール等が使用できる。より好ましくはポリエーテルポリオール及びポリマーポリオール又はそれらの混合物である。

【0021】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、エチレンジアミン等のアミン類、エタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類等の、少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料とし、これとエチレンオキシドやプロピレンオキシドに代表されるアルキレンオキサイドとの付加反応、例えば、Polyurethane Handbook (Gunter Oertel 著) 第42～53頁に記載の方法により製造されたものが例示される。特に好ましいものとしては、グリセリンを出発原料とした分子量が3000～12000程度のポリエーテルポリオールが挙げられる。

【0022】ポリマーポリオールとしては、例えば、該ポリオールとエチレン性不飽和単量体、例えば、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等をラジカル重合触媒の存在下に反応させた、例えば、Polyurethane Handbook (Gunter Oertel 著) 第75～76頁に記載の重合体ポリオールが挙げられる。ポリマーポリオールとして特に好ましいものは、分子量が5000～12000程度のものである。

【0023】ポリエーテルポリオールとポリマーポリオ

ールの混合比率としては、50:50～90:10の範囲が好ましい。

【0024】本発明に使用されるポリイソシアネートは、公知の有機ポリイソシアネートであればよく、特に限定するものではないが、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート及びこれらの混合体が挙げられる。TDIとその誘導体としては、2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートの混合物またはTDIの末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げることができる。MDIとその誘導体としては、MDIとその重合体のポリフェニル-ポリメチレンジイソシアネートの混合体、及び/または末端イソシアネート基をもつジフェニルメタンジイソシアネート誘導体を挙げることができる。本発明の製造法において、特に好ましいのはTDIとMDIの混合物である。

【0025】本発明において、イソシアネートインデックスは、特に限定されるものではないが、一般に70～130の範囲である。

【0026】本発明において使用される発泡剤としては、水及び/又はハロゲン化炭化水素が使用できる。ハロゲン化炭化水素としては、公知のハロゲン化メタン類やハロゲン化エタン類、例えば、塩化メチレン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロトリフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン等が使用できる。特に好ましい発泡剤は、水であり、その使用量は目的とするフォームの密度により変わり得るが、通常ポリオール100重量部に対して2重量部以上であり、更に好ましくは3.0～8.0重量部である。

【0027】本発明において使用される整泡剤としては、従来公知の有機けい素界面活性剤であり、その使用量は、ポリオール100重量部に対して0.1～10重量部である。

【0028】本発明において、必要であれば架橋剤又は鎖延長剤を添加することができる。架橋剤又は鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等の低分子量の多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子量のアミンポリオール類、又はエチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等のポリアミン類を挙げることができる。これらの内、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが好ましい。

【0029】本発明においては、必要に応じて、着色剤、難燃剤、老化防止剤その他公知の添加剤等も使用で

きる。これらの添加剤の種類、添加量は公知の形式と手順を逸脱しないならば通常使用される範囲で十分使用することができる。

【0030】

【発明の効果】本発明において触媒として用いる第4級アンモニウム炭酸塩は、高活性のために使用量が少なく、ポリウレタンの製造コストの低減に有効であり、更に、初期活性が弱いため、原料ポリオールと有機イソシアネートが混合されてから、フォームの形成反応が開始されるまでの時間が延長できる。その結果、大型モールドの隅々まで原料液を十分流し得る等、混合液の操作性や液流れ性を改善できる。

【0031】また、本発明において触媒として用いる第4級アンモニウム炭酸塩は、フォームの形成反応が進み、反応温度が上昇すると、触媒活性が発現される。この結果、触媒活性は著しく増大し、発泡反応により形成された泡を複雑なモールドの中へ欠肉することなく流動させる。またフォームの硬化速度を短縮するため、フォームの脱型時間が短縮され、生産性の大幅な向上に役立つ。

【0032】また、本発明の製造法で得られたフォームは低密度で、通気性に優れた特徴を有する。

【0033】また、本発明において触媒として用いる第4級アンモニウム炭酸塩は、極めて臭気が小さく、フォーム製造工程において作業環境を著しく改善し、本発明の製造法で得られた軟質ポリウレタンフォーム自身に悪臭を残さないという特徴を有する。

【0034】更に、本発明において触媒として用いられる第4級アンモニウム炭酸塩は、金属材質に対する腐食性が著しく小さいため、触媒貯槽や発泡装置等のポリウレタン製造設備を侵すことがなく、生産性向上に役立つ。

【0035】

【実施例】以下、実施例、比較例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0036】＜触媒の製造＞

製造例1

攪拌式オートクレーブにN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(1モル)、炭酸ジメチル(1.5モル)及び溶媒としてメタノール(2.0モル)を仕込み、反応温度110℃にて12時間反応させ生成物のメタノール溶液を得た。未反応の炭酸ジメチル及びメタノールを蒸留して除くことによって目的物を

得た。性状は、粘調な液体で¹³C-NMR及び¹H-NMRにより、主成分はビス(N-(3, 6, 6-トリメチル-3, 6-ジアザヘプチル)-N, N, N-トリメチルアンモニウム)・炭酸塩であることがわかった。以下、これを触媒Aという。

【0037】製造例2

製造例1におけるN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(1モル)に代えて、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(1モル)を用いた以外は製造例1と同様にして、主成分がビス(N, N-ジメチルアミノエチル-N'-トリメチルアンモニウム)・炭酸塩の目的物を得た。以下、これを触媒Bという。

【0038】製造例3

製造例1におけるN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(1モル)に代えて、トリエチレンジアミン(1モル)を用いた以外は製造例1と同様にして、主成分がビス(1-メチル-1-アゾニア-8-アザビシクロ[2, 2, 2]オクタン)・炭酸塩の目的物を得た。以下、これを触媒Cという。

【0039】製造例4

製造例1におけるN, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(1モル)に代えて、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(1モル)を用いた以外は製造例1と同様にして、主成分がビス(N, N-ジメチルアミノヘキサメチレン-N'-トリメチルアンモニウム)・炭酸塩の目的物を得た。以下、これを触媒Dという。

【0040】＜軟質ポリウレタンフォーム製品の製造＞ 実施例1～実施例4

表1に示すポリオールとポリイソシアネートの配合(イソシアネートインデックス=105)により、第4級アンモニウム塩系触媒として製造例1～3で製造した触媒A、B、C、Dを用い、発泡剤、整泡剤を表1に示すように用いて軟質ポリウレタンフォームの調整を行った。軟質ポリウレタンフォームの反応性(クリームタイム、ゲルタイム、ライズタイム)、遅延効果(触媒としてL33を用いた場合を基準として、各触媒の使用でクリームタイムが延長される秒数)、フォーム成型物の物性(密度、通気性)を測定及び評価した。その評価結果を表1にあわせて示す。

【0041】

【表1】

例 No. -	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
フォームレーション(重量部)						
ポリオ-A ¹⁾	60	60	60	60	60	60
ポリオ-B ²⁾	40	40	40	40	40	40
ジエタノールアミン ³⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
トリエタノールアミン ⁴⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TM80 ⁵⁾	46.9	46.9	46.9	46.9	46.9	46.9
L33 ⁶⁾	0.30	0.30	0.30	0.30	0.80	-
触媒A ⁷⁾	0.45	-	-	-	-	-
触媒B ⁸⁾	-	0.45	-	-	-	-
触媒C ⁹⁾	-	-	0.58	-	-	-
触媒D ¹⁰⁾	-	-	-	0.40	-	-
TOYOCAT-TF ¹¹⁾	-	-	-	-	-	1.20
水	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20
整泡剤A ¹²⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
整泡剤B ¹³⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
INDEX ¹⁴⁾	105	105	105	105	105	105
反応性(秒)						
クリームタイム	13.6	13.6	14.0	13.6	11.0	13.6
ゲルタイム	60	60	60	60	61	61
ライズタイム	78	78	78	80	78	78
遅延効果(秒) ¹⁵⁾	2.6	2.6	3.0	2.6	-	2.6
フォーム物性						
密度(Kg/m ³)	38.2	37.8	38.5	38.5	36.7	36.9
通気性 ¹⁶⁾	良	良	良	良	良	並
触媒の金属腐食性 ¹⁷⁾	良	良	良	良	良	悪

1) 三洋化成社ポリエーテルポリオール(OH価=30mgKOH/g)

2) 三洋化成社ポリマーポリオール(OH価=27.5mgKOH/g)

3) 架橋剤

4) 架橋剤

5) T-80(日本ポリウレタン社製)とMR200(日本ポリウレタン社製:イソシアネート含量31%)の80:20重量比混合物

6) トリエチレンジアミン33%ジプロピレングリコール溶液

7) N, N, N', N' - ーベンタメチルジエチレントリアミン/炭酸ジメチル=1/1.5モルの反応から得られる第4級アンモニウム炭酸塩

8) N, N, N', N' - ーテトラメチルエチレンジアミン/炭酸ジメチル=1/1.5モルの反応から得られる第4級アンモニウム炭酸塩

9) トリエチレンジアミン/炭酸ジメチル=1/1.5モルの反応から得られる第4級アンモニウム炭酸塩

10) N, N, N', N' - ーテトラメチルヘキサメチレンジアミン/炭酸ジメチル=1/1.5モルの反応から得られる第4級アンモニウム炭酸塩

11) 東ソー株式会社製トリエチレンジアミン・ギ酸塩

12) トーレシリコン社製シリコーン系界面活性剤

13) 日本ユニカー社製シリコーン系界面活性剤

14) イソシアネート基/OH基(モル比)×1.00

15) 触媒としてL33のみを用いた場合を基準とし、各触媒の使用でクリームタイムが延長される時間(秒)

16) Dow Air Flow Apparatusを用いて測定

17) ステンレス製耐圧容器中に各触媒、テストピースを仕込み、密閉、所定温度のオープン中に保存、所定期間経過後、テストピースを取り出し表面状態を観察。

・テストピース:軟鋼(SS-41)15×25×3mm

・保存温度:50℃

・保存期間:30日間

・評価基準:変化無し=良、点在した変色あり=並、全面が黒変色=悪

【0042】表1より、本発明で使用される第4級アンモニウム塩系触媒により初期反応(クリームタイム)を遅延することが可能となった。更に、該触媒は金属材料の腐食を殆ど起こさない。また、低密度で、通気性が高いフォームの製造が可能となった。更に、低臭気であり、フォーム製造工程における作業環境を改善し、最終フォーム製品にも臭気を残さない。

【0043】比較例1～比較例2

表1に示す配合に従い、従来の触媒を用いたこと以外

は、実施例1と同様の調整を行った。その評価結果を表1にあわせて示す。

【0044】比較例1に示す従来の第3級アミン触媒を用いた場合、ゲルタイム同一ではクリームタイムが延長されない。

【0045】比較例2に示す従来の第3級アミン化合物の有機カルボン酸塩を用いた場合、クリームタイムは遅延されるが、触媒活性が低く、触媒の使用量を多くすることが必要である。また、触媒中に含まれる有機カルボ

ン酸の影響から金属材質の腐食を著しく引き起こす。